

Bound d z olitic adsorb nt, method for its production and its use for th non cryog nic separation of process gas s

Patent Number: EP0893157
 Publication date: 1999-01-27
 Inventor(s): PLEE DOMINIQUE (FR)
 Applicant(s):: CECA SA (FR)
 Requested Patent: ☐ EP0893157
 Application Number: EP19980401819 19980717
 Priority Number(s): FR19970009284 19970722
 IPC Classification: B01J20/18 ; B01D53/02 ; C01B3/56 ; C01B21/04
 EC Classification: C01B13/02D4D2F, B01D53/047, B01J20/18B, B01J20/18D, C01B3/56, C01B21/04D4D2F
 Equivalents: CA2242621, CN1211468, ☐ FR2766476, IL125359, ☐ JP11076810

Abstract

The production of an agglomerated zeolite comprising at least 95% zeolite X, with a silicon/aluminium ratio of 1, exchanged with lithium, comprises: (a) submitting low silicon X (LSX) zeolites to one or more successive exchanges with a lithium chloride (LiCl) solution at 100 degrees C, and optionally to exchange of exchangeable cation sites with ions of groups 1A, IIA, IIIA and IIIB, trivalent lanthanide or rare earth ions, Zn (II), Cu(II), Cr(III) Fe(III), NH₄⁺ and/or hydronium ion, preferably calcium, strontium, zinc and rare earths; (b) washing the exchanged material several times; and (c) drying and thermally activating the washed product. The LSX zeolites are obtained by: (i) agglomeration of an LSX powder with a binder containing at least 80% of a zeolitisable clay; (ii) forming of the mixture; (iii) drying, then calcining at 500-700 degrees C, preferably 500-600 degrees C; (iv) contacting of the resulting product with an aqueous (at least 0.5M) caustic solution; and (v) washing, drying and activation at 300-600 degrees C, preferably 500-600 degrees C, without producing any hydrothermal degradation of the zeolite structure.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 893 157 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
27.01.1999 Bulletin 1999/04

(51) Int Cl.⁶: **B01J 20/18, B01D 53/02,
C01B 3/56, C01B 21/04**

(21) Numéro de dépôt: **98401819.2**

(22) Date de dépôt: **17.07.1998**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **22.07.1997 FR 9709284**

(71) Demandeur: **CECA S.A.
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeur: **Plee, Dominique
64140 Lons (FR)**

(74) Mandataire: **Haicour, Philippe
Elf Atochem S.A.,
Département Propriété Industrielle,
Cours Michelet-La Défense 10
92091 Paris La Défense Cédex (FR)**

(54) **Adsorbant zéolitique aggloméré amélioré, son procédé d'obtention et son utilisation pour la séparation non-cryogénique de gaz industriels**

(57) On décrit des agglomérés de faujasite X de rapport Si/Al = 1 dont, d'une part le liant inerte a été transformé en zéolite active par zéolitisation dans une liqueur alcaline, et qui ont été d'autre part soumis à un échange

lithique poussé. Ces adsorbants développent une capacité d'adsorption d'azote (1 bar/25°C) d'au moins 26 cm³/g, ce qui en fait d'excellents adsorbants pour la séparation non cryogénique des gaz de l'air ainsi que pour la purification de l'hydrogène.

EP 0 893 157 A1

Description

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention est relative à des adsorbants pour la séparation non cryogénique des gaz industriels, et plus particulièrement pour la séparation de l'azote par adsorption dans des flux gazeux tels que l'air ainsi que la purification de l'hydrogène par adsorption de CO et/ou de N₂.

La séparation de l'azote de mélanges de gaz est à la base de plusieurs procédés non cryogéniques industriels, parmi lesquels la production d'oxygène à partir d'air par procédé PSA (mis pour Pressure Swing Adsorption : adsorption sous pression modulée) est l'un des plus importants. Dans cette application, l'air est comprimé et envoyé sur une 10 colonne d'adsorbant ayant une préférence marquée pour la molécule d'azote. On produit ainsi pendant le cycle d'adsorption de l'oxygène à environ 94-95 % et de l'argon. Après une certaine durée, la colonne est dépressurisée puis maintenue à la pression basse, période pendant laquelle l'azote est désorbé. Une recompression est ensuite assurée au moyen d'une partie de l'oxygène produit et le cycle continue. L'intérêt de ce procédé par rapport aux procédés 15 cryogéniques réside dans la plus grande simplicité des installations et une plus grande aisance dans leur maintenance. La qualité de l'adsorbant utilisé reste la clé d'un procédé efficace et compétitif. La performance de l'adsorbant est liée à plusieurs facteurs, parmi lesquels on peut citer: la capacité d'adsorption en azote, qui sera déterminante pour dimensionner les tailles de colonne, la sélectivité entre azote et oxygène qui conditionnera le rendement de production (rapport entre l'oxygène produit et oxygène entré), la cinétique d'adsorption qui permettra d'optimiser la durée des 20 cycles et d'améliorer la productivité de l'installation.

TECHNIQUE ANTERIEURE

L'utilisation de tamis moléculaires comme adsorbants sélectifs de l'azote est une technologie bien connue. La 25 famille de zéolites ayant un diamètre de pores d'au moins 0,4 nm (4 Å) a été proposée par Mc ROBBIE dans US 3,140,931 pour la séparation de mélanges oxygène / azote. La performance comparée des différentes formes ioniques des zéolites été examinée par Mc KEE dans US 3,140,933, en particulier celle de la forme lithium présentée comme la plus efficace en termes de sélectivité. L'intérêt de cette zéolite est resté limité du fait de la difficulté d'échanger la structure faujasite en une forme lithium. Il est connu depuis CHAO (US 4,859,217) que c'est à fort taux d'échange, 30 typiquement supérieur à 88 %, que se révèlent pleinement les potentialités d'un tel adsorbant.

L'échange au moyen de l'ion calcium étant plus facile, c'est vers des structures faujasites échangées calcium ou vers des structures faujasites échangées au moyen de deux ions divalents, calcium plus strontium, que les efforts se sont portés (voir par exemple les brevets US 4,554,378 de COE et US 4,455,736 de SIRCAR). Dans la divulgation de COE, il est indiqué que l'état d'hydroxylation des ions échangés est particulièrement important sur les performances 35 et que cet état peut être obtenu par une activation thermique particulière.

La purification de l'hydrogène par adsorption est également un procédé industriel de grande importance. Il s'agit de récupérer l'hydrogène à partir d'un mélange de plusieurs constituants provenant du réformage catalytique du gaz naturel, des installations de production d'ammoniac ou des unités d'éthylène. On applique le principe de l'adsorption modulée en pression (PSA) pour obtenir de l'hydrogène de haute pureté. Les impuretés contenues dans l'hydrogène 40 sont le plus souvent constituées de CO₂, NH₃, N₂, CO, CH₄ et d'hydrocarbures en C₁-C₄, à des teneurs allant de quelques ppm à quelques pour-cent. Dans la pratique, on emploie un lit composé d'alumine ou de gel de silice pour retenir l'eau, de charbon actif pour retenir CO₂ et CH₄ et de tamis moléculaire pour piéger CO et N₂.

La première installation industrielle, qui date de 1967, est décrite par UCC dans US 3,430,418, et jusqu'à présent, l'adsorbant zéolitique utilisé est un tamis moléculaire de type 5A.

45 L'Air Liquide a décrit dans WO 97/45363 un procédé de séparation de l'hydrogène contenu dans un mélange gazeux pollué par CO et renfermant au moins une autre impureté choisie dans le groupe constitué par du CO₂ et des hydrocarbures linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés en C₁-C₈ ainsi que l'azote, comprenant la mise en contact du mélange gazeux à purifier avec le lit d'un premier adsorbant sélectif d'au moins le dioxyde de carbone et les hydrocarbures C₁-C₈, puis avec le lit d'un adsorbant particulier à l'azote (susceptible d'adsorber la majeure partie 50 de l'azote présent dans le mélange gazeux) tel que la zéolite 5 A et enfin le lit d'un troisième adsorbant qui est une zéolite du type faujasite échangée à au moins 80 % au lithium et dont le rapport Si/Al est inférieur à 1,5 pour éliminer le monoxyde de carbone.

Vu l'importance des procédés de séparation non-cryogéniques de gaz industriels mettant en oeuvre des tamis moléculaires, la découverte d'adsorbants de plus en plus performants constitue un objectif important, à la fois pour 55 les sociétés productrices de gaz et pour les sociétés fournissant les tamis moléculaires.

EXPOSE DE L'INVENTION

Dans la présente invention, il est question d'adsorbants agglomérés. Traditionnellement, les adsorbants agglomérés sont constitués d'une poudre de zéolite, qui constitue l'élément actif, et d'un liant destiné à assurer la cohésion des cristaux sous forme de grains. Ce liant n'a aucune propriété adsorbante, sa fonction étant de conférer au grain une résistance mécanique suffisante pour résister aux vibrations et aux mouvements auquel il est soumis au cours des opérations de pressurisation et dépressurisation de la colonne.

Divers moyens ont été proposés pour pallier cet inconvénient du liant d'être inerte quant aux performances adsorbantes, parmi lesquels la transformation du liant, pour tout ou partie, en zéolite. Cette opération s'effectue facilement lorsqu'on utilise des argiles de la famille de la kaolinite, préalablement calcinées à des températures comprises entre 500°C et 700°C. Une variante consiste à fabriquer des grains de kaolin pur et à les zéolitisier : son principe est exposé dans "ZEOLITE MOLECULAR SIEVES" de D.W. BRECK, John Wiley and Sons, NEW YORK. La technologie en question a été appliquée avec succès à la synthèse de grains de zéolite A ou X, constitués jusqu'à 95 % en poids de la zéolite elle-même et d'un résiduel de liant non transformé (voir à cet effet HOWELL, US 3,119,660). D'autres liants appartenant à la famille de la kaolinite, comme l'hallloysite, ont été transformés en zéolite, l'ajout d'une source de silice étant recommandé lorsque l'on veut obtenir une zéolite X ("ZEOLITE MOLECULAR SIEVES", BRECK, p. 320).

KUZNICKI et collaborateurs ont montré (US 4,603,040) que l'on peut transformer un aggloméré de kaolin en zéolite X de rapport Si/Al égal à 1. La réaction, pour être pratiquement complète, c'est-à-dire pour aboutir à la formation d'un grain constitué par environ 95 % de zéolite X, requiert cependant quelques 10 jours à 50°C, ce qui rend l'opération industriellement irréalisable. Elle est menée en combinant une période de mûrissement de 5 jours à 40°C avec une cristallisation consécutive à plus haute température.

JP-05163015 (Tosoh Corp.) enseigne que l'on peut former des grains de zéolite X à rapport Si/Al faible, de l'ordre de 1,0 en mélangeant une poudre de zéolite X de rapport Si/Al = 1 avec du kaolin, de la potasse, de la soude et de la carboxyméthylcellulose. On met en forme par extrusion. Les grains ainsi obtenus sont séchés, calcinés à 600°C pendant 2 heures puis immergés dans une solution de soude et de potasse à 40°C pendant 2 jours.

En suivant les enseignements de ces deux documents, on peut préparer des solides résistants mécaniquement, constitués pour partie majoritaire de zéolite X dont le rapport Si/Al est sensiblement inférieur à celui des zéolites X classiquement fabriquées par la voie gel dont le rapport Si/Al se situe entre 1,1 et 1,5. Ces procédés sont lourds et pèchent, soit par la durée excessive de réaction, soit par le nombre d'étapes mises en jeu. Il est d'autre part à craindre que le traitement thermique tel que revendiqué dans JP 05-163015, après l'étape de mise en forme, ne contribue à l'amorphisation du grain et que la digestion caustique qui suit ait pour objet de la recristalliser, ce qui expliquerait la lenteur du procédé.

Dans la présente demande, on réserve la dénomination LSX (mise pour Low Silica X) au pôle des zéolites X à faible rapport Si/Al, à savoir les zéolites X à rapport Si/Al = 1, en acceptant des écarts expérimentaux raisonnables autour de cette valeur unitaire, les valeurs inférieures correspondant très certainement à des imprécisions de la mesure, et les valeurs supérieures à la présence d'inévitables impuretés à plus forte teneur en silice et contenant des ions sodium et éventuellement des ions potassium. On montre ici que l'on peut préparer des corps zéolitiques agglomérés constitués d'au moins 95 % de zéolite LSX, en utilisant un procédé beaucoup plus simple et plus rapide, et qu'à partir de ces corps, et que par échange au lithium on peut réaliser des adsorbants particulièrement performants non seulement en séparation azote / oxygène mais également en séparation azote-monoxyle de carbone / hydrogène.

MANIERES DE REALISER L'INVENTION

Le procédé par lequel on obtient des corps agglomérés en zéolite LSX échangée au lithium (ci-après LiLSX) selon l'invention comprend les opérations suivantes :

- a) on soumet des corps en zéolite LSX à un ou plusieurs échanges successifs avec une solution de chlorure de lithium à une température d'environ 100°C, et éventuellement à l'échange des sites cationiques échangeables de la LSX avec des ions des Groupes IA, IIA, IIIA, IIIB de la classification périodique, les ions trivalents de la série des lanthanides ou terres-rares, l'ion zinc (II), l'ion cuivrique (II), l'ion chromique (III), l'ion ferrique (III), l'ion ammonium et/ou l'ion hydronium, les ions préférés étant les ions calcium, strontium, zinc et terres-rares,
- b) on lave de façon répétée les corps échangés sous a), jusqu'à ce qu'on atteigne une faible teneur en chlorures sur le solide (inférieure à 0,02 % en poids),
- c) on sèche et on active thermiquement les produits lavés sous b) selon un mode ne produisant pas une dégradation hydrothermale de la structure zéolitique,

les corps de zéolite LSX étant les produits issus des opérations suivantes :

- i) agglomération d'une poudre de zéolite LSX avec un liant contenant au moins 80 % d'une argile zéolitisable,
- ii) la mise en forme du mélange obtenu sous i),
- iii) son séchage, puis sa calcination à une température de 500 à 700°C, de préférence de 500 à 600 °C,
- iv) la mise en contact du produit solide résultant de iii) avec une solution aqueuse caustique,
- 5 - v) lavage, séchage et activation à une température de 300 à 600°C, de préférence de 500 à 600 °C.

La zéolitisation du liant se produit au cours de l'étape iv), par action de la solution caustique qui doit être au moins 0,5 molaire, et qui peut être une solution de soude et de potasse dans laquelle la potasse est présente à une teneur maximum de 30 % molaire (par rapport à l'ensemble soude + potasse). Il peut être avantageux d'utiliser une solution de soude.

Lorsque la zéolitisation est effectuée à la soude, il est particulièrement avantageux d'y procéder sur colonne parce qu'ainsi on peut éliminer le potassium de la structure, l'avantage étant que lors de l'échange lithique ultérieur, on ne retrouvera pas de potassium dans les effluents lithiques, ce qui allège d'autant leur traitement de recristallisation sélective.

On procède ici à une température suffisante pour obtenir une vitesse de zéolitisation raisonnable.

L'argile zéolitisable appartient à la famille de la kaolinite, de l'halloysite, de la nacrite ou de la dickite. On utilise très simplement le kaolin.

L'opération d'échange lithique ainsi que les éventuelles opérations d'échange de sites cationiques détaillées plus haut sont mises en oeuvre dans les conditions bien connues de l'homme du métier. On les conduit avantageusement sur colonne, pour minimiser la consommation de lithium et des autres cations éventuels.

On recommande l'activation des LiLSX sous c) selon le mode particulièrement respectueux de la structure qu'est l'activation à l'air chaud en colonne selon le brevet EP 0421.875.

MANIERES DONT L'OBJET EST SUSCEPTIBLE D'APPLICATION INDUSTRIELLE

Les corps zéolitiques agglomérés selon l'invention pour lesquels on a procédé à l'échange au lithium et éventuellement à l'échange avec un ou plusieurs ions des Groupes IA, IIA, IIIA, IIIB de la classification périodique, les ions trivalents de la série des lanthanides ou terres-rares, l'ion zinc (II), l'ion cuivrique (II), l'ion chromique (III), l'ion ferrique (III), l'ion ammonium et/ou l'ion hydronium dont le taux d'échange correspondant à la somme des sites cationiques échangés à l'étape a) est supérieur ou égal à l'équivalent de 80 % et de préférence supérieur ou égal à 95 % du total des sites cationiques des zéolites,

le lithium représentant au moins l'équivalent de 50 % de ce taux d'échange total,
 le calcium pouvant représenter au plus l'équivalent de 40 % de ce taux d'échange total,
 le strontium pouvant représenter au plus l'équivalent de 40 % de ce taux d'échange total,
 le zinc pouvant représenter au plus l'équivalent de 40 % de ce taux d'échange total,
 les terres-rares pouvant représenter au plus l'équivalent de 50 % de ce taux d'échange total

sont d'excellents adsorbants de l'azote pour la séparation des gaz de l'air et d'excellents adsorbants de l'azote et/ou du monoxyde de carbone pour la purification de l'hydrogène ; les corps zéolitiques agglomérés dont le taux d'échange correspondant à la somme des sites cationiques échangés à l'étape a) est supérieur ou égal à l'équivalent de 95 % du total des sites cationiques des zéolites présentent une capacité d'adsorption d'azote sous 1 bar et à 25°C supérieure ou égale à 26 cm³/g et ils sont particulièrement préférés par la demanderesse. Les procédés d'adsorption mis en oeuvre sont le plus souvent de type PSA ou VSA.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1 : Préparation d'une faujasite LSX, selon l'art antérieur, en présence de potasse

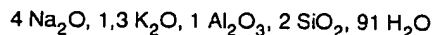
On synthétise une zéolite de type faujasite et de rapport Si/Al = 1, en mélangeant les solutions suivantes.

Solution A :

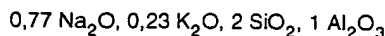
On dissout 136 grammes de soude, 73 grammes de potasse (exprimée en pur) dans 280 grammes d'eau. On porte à ébullition entre 100-115°C, puis l'on dissout 78 grammes d'alumine. Une fois la dissolution effectuée, on laisse refroidir et on complète avec de l'eau jusqu'à 570 grammes pour tenir compte de l'eau évaporée.

Solution B :

On mélange 300 grammes d'eau et 235,3 grammes de silicate de soude (25,5 % en SiO_2 ; 7,75 % en Na_2O) sous légère agitation. On ajoute la solution de silicate dans la solution d'aluminate en environ 2 minutes sous forte agitation au moyen d'une turbine défloculeuse de type RAYNERI tournant à 2500 tours / minute (vitesse périphérique = 3,7 m/s), puis on abandonne le gel formé à 60°C pendant 24 heures sans agitation. Après ce laps de temps, on observe une décantation importante, caractéristique du processus de cristallisation. On opère alors une filtration puis un lavage avec environ 15 ml d'eau par gramme de solide. Celui-ci est ensuite mis à sécher à 80°C en étuve. La composition du gel de synthèse est :



L'analyse chimique du solide résultant de la synthèse fournit une composition :



L'analyse par diffraction par rayons X confirme que la poudre formée est constituée de faujasite pratiquement pure, accompagnée de traces de zéolite A dont la teneur est estimée à moins de 2 %. Une mesure de capacité d'adsorption de toluène est effectuée, après calcination à 550°C pendant 2 heures, sous atmosphère inerte : on trouve une capacité de 22,5 % à 25°C et sous une pression partielle de 0,5.

EXEMPLE 2 : préparation d'une LILSX agglomérée

Une partie de la poudre est mise en forme en mélangeant 42,5 grammes (exprimés en équivalent calciné), 7,5 grammes d'une argile fibreuse (exprimés en équivalent calciné), 1 gramme de carboxyméthylcellulose et l'eau adéquate pour pouvoir procéder à une extrusion sous forme d'extrudés de 1,6 mm de diamètre et d'environ 4 mm de long. Les extrudés sont mis à sécher à 80°C et sont ensuite calcinés à 550°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte. On procède alors à cinq échanges successifs au moyen de solutions de chlorure de lithium 1 M, à raison de 20 ml/g de solide. Chaque échange est poursuivi pendant 4 heures à 100°C, et des lavages intermédiaires sont effectués permettant d'éliminer l'excès de sel à chaque étape. A l'étape finale, on effectue 4 lavages à température ambiante, à raison de 20 ml/g, de façon à descendre la teneur en chlorures résiduels sur le tamis à moins de 0,05 %. Le solide résultant est caractérisé selon les tests suivants :

Capacité d'adsorption de toluène (25°C, $P/P_0 = 0,5$)	21 %
Taux d'échange Li (%) (exprimé par $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$)	98,4 %

EXEMPLE 3 : Préparation d'une LSX agglomérée à liant zéolitisé selon l'invention

On utilise la poudre de zéolite LSX de l'exemple 1 en l'agglomérant, avec un mélange d'une argile de type montmorillonite (15 %), d'une argile de type kaolin (85 %), d'un peu de carboxyméthylcellulose et d'eau. L'extrusion achevée, on effectue un séchage à 80°C et une calcination à 600°C pendant 2 heures, sous atmosphère inerte exempte de vapeur d'eau.

On prépare une solution contenant 16,7 grammes de soude en pastilles, 7,7 grammes de potasse (exprimés en pur), dans 100 ml d'eau. On immerge 10 grammes de grains de zéolite fraîchement calcinés dans 17 ml de cette solution et l'ensemble est porté à 95°C, sans agitation.

Des prélèvements de solide sont effectués après 3, 6 et 24 heures, afin de suivre l'évolution de la cristallinité en fonction du temps. Chacun de ces prélèvements est lavé par immersion dans de l'eau à raison de 20 ml/g ; 4 lavages sont réalisés de la LSX agglomérée.

On effectue les mesures de capacité d'adsorption de toluène dans les conditions précédemment décrites et l'on trouve les valeurs suivantes :

LSX agglomérée (non traitée NaOH + KOH)	18,2 %
LSX agglomérée (traitée NaOH + KOH, 3h de réaction)	21,7 %
LSX agglomérée (traitée NaOH + KOH, 6 h de réaction)	21,6 %

(suite)

LSX agglomérée (traitée NaOH + KOH, 24 h de réaction)	21,6 %
---	--------

Les diagrammes de diffraction de rayons X montrent essentiellement la présence de faujasite, avec quelques traces de zéolite A en quantité semblable à ce qui était mesuré sur la poudre avant agglomération. L'analyse chimique conduit à un rapport Si/Al global de 1,04, correspondant à l'objectif recherché. Le rapport Si/Al mesuré par R.M.N. du silicium est de 1,01 et correspond au rapport dans le réseau cristallin.

On démontre ainsi que l'on peut obtenir des grains de LSX dont la teneur en zéolite de type faujasite est au moins de 95 %, sur la base des capacités d'adsorption. On démontre par la même occasion que la réaction peut être rapide (moins de 3 heures), qu'elle n'exige pas de période de mûrissement, et qu'elle ne nécessite pas d'agent porogène en grande quantité, comme revendiqué dans US 4,603,040.

Le solide résultant du procédé est soumis à la même procédure d'échange que celle décrite dans l'exemple 1 et l'on obtient ainsi un adsorbant dont les caractéristiques sont les suivantes :

Capacité d'adsorption de toluène (25°C -P/Po = 0,5)	23,9 %
Taux d'échange Li(%) (exprimé par $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)	98,1 %

EXEMPLE 4 : Préparation d'une LiLSX agglomérée à liant zéolitisé selon l'invention

On utilise la poudre de zéolite LSX de l'exemple 1 en l'agglomérant, avec un mélange d'une argile de type montmorillonite (15 %), d'une argile de type kaolin (85 %), d'un peu de carboxyméthylcellulose et d'eau. L'extrusion achevée, on effectue un séchage à 80°C et une calcination à 600°C pendant 2 heures, sous atmosphère inerte exempte de vapeur d'eau.

On immerge 10 grammes de ces agglomérés dans 17 ml d'une solution de soude à 220 g/l pendant 3 heures à 95°C. Les agglomérés sont ensuite lavés quatre fois par immersion dans l'eau.

On effectue les mesures de capacité d'adsorption de toluène dans les conditions précédemment décrites et l'on trouve les valeurs suivantes :

LSX agglomérée (non traitée)	18,2 %
LSX agglomérée (traitée NaOH)	22,4 %

Cette LSX agglomérée a une meilleure capacité de toluène, qui reflète une meilleure cristallinité, que celle de l'exemple précédent. D'autre part, on confirme par R.M.N. du silicium que le rapport Si/Al du réseau cristallin est de 1,01.

Le solide résultant du procédé est soumis à la même procédure d'échange que celle décrite dans l'exemple 1 et l'on obtient ainsi un adsorbant dont les caractéristiques sont les suivantes :

Capacité d'adsorption de toluène (25°C -P/Po = 0,5)	24,3 %
Taux d'échange Li(%) (exprimé par $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)	98 %

EXEMPLE 5 :

Les adsorbants lithiques des exemples 2, 3 et 4 sont testés par la mesure de leurs isothermes d'adsorption d'azote et d'oxygène à 25°C, après dégazage à 300°C pendant 15 heures sous vide de 0,002 mm Hg. On résume les résultats ci-dessous :

	Cap. N ₂ (1 bar) (cm ³ /g)	C N ₂ /CO ₂
Adsorbant témoin (Exemple 2)	23	6,5
Adsorbant (Exemple 3)	26,3	6,9
Adsorbant (Exemple 4)	26	6,9

On en conclut que les adsorbants selon l'invention sont supérieurs aux adsorbants connus, principalement du fait de leur meilleure capacité d'adsorption, supérieure à 26 cm³/g.

EXEMPLE 6 : Préparation d'une LLSX et d'une LiCaLSX agglomérées à liant zéolitisé selon l'invention

On procède à l'échange de la LSX agglomérée préparée à l'exemple 3 au moyen d'une solution de chlorure de lithium 1M à 100 °C et on obtient un aggloméré dont le taux d'échange en lithium est de 91 % (Li₉₁ LSX).

On traite ensuite cet aggloméré au moyen d'une solution de chlorure de calcium 0,23 M pendant une heure à 70 °C. Une fois l'opération effectuée, on filtre et lave avec 10 ml d'eau par gramme d'aggloméré. L'aggloméré obtenu a un taux d'échange global lithium+calcium de 91 % se répartissant en 69 % de lithium et 22 % de calcium (Li₆₉Ca₂₂ LSX).

On mesure les capacités d'adsorption de CO et d'azote à 30 °C après avoir calciné sous air les agglomérés à 550 °C pendant 2 heures, puis les avoir dégazés sous vide à 300 °C.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous, d'une part en capacités d'adsorption des deux gaz à 1 bar de pression, et d'autre part en rapports de capacités à 1 bar et à 0,2 bar, ce qui apporte une information sur la courbure de l'isotherme.

	CO (1 bar) (mmoles/g)	CO (1 bar)/ CO (0,2 bar)	N ₂ (1 bar) (mmoles/g)	N ₂ (1 bar)/ N ₂ (0,2 bar)
Li ₉₁ LSX agglomérée	1,71	1,86	0,83	3,49
Li ₆₉ Ca ₂₂ LSX agglomérée	1,71	1,8	0,81	3,40

Ces résultats montrent que l'adsorbant aggloméré échangé lithium+calcium se comporte comme un adsorbant aggloméré échangé uniquement au lithium pour l'adsorption de CO et de N₂.

Revendications

1. Procédé pour l'obtention de corps agglomérés en zéolite constitués d'au moins 95 % de zéolite X ayant un rapport Si/Al égal à 1 échangée au lithium comprenant les opérations suivantes :

- a) on soumet des corps en zéolite LSX à un ou plusieurs échanges successifs avec une solution de chlorure de lithium à une température d'environ 100°C,
et éventuellement à l'échange des sites cationiques échangeables de la LSX avec des ions des Groupes IA, IIA, IIIA, IIIB de la classification périodique, les ions trivalents de la série des lanthanides ou terres-rares, l'ion zinc (II), l'ion cuivrique (II), l'ion chromique (III), l'ion ferrique (III), l'ion ammonium et/ou l'ion hydronium, les ions préférés étant les ions calcium, strontium, zinc et terres-rares,
- b) au lavage répété des corps échangés sous a),
- c) au séchage et à l'activation thermique des produits lavés sous b),

caractérisé en ce que les corps de zéolite LSX sont les produits issus des opérations suivantes :

- i) agglomération d'une poudre de zéolite LSX avec un liant contenant au moins 80 % d'une argile zéolitisable,
- ii) la mise en forme du mélange obtenu sous i),
- iii) son séchage, puis sa calcination à une température de 500 à 700°C, de préférence de 500 à 600 °C,
- iv) la mise en contact du produit solide résultant de iii) avec une solution aqueuse caustique au moins 0,5 molaire,
- v) lavage, séchage et activation à une température de 300 à 600°C, de préférence de 500 à 600 °C, selon un mode ne produisant pas une dégradation hydrothermale de la structure zéolitique.

2. Procédé selon la revendication 1, dans laquelle la solution caustique est une solution de soude et de potasse dans laquelle la potasse est présente à une teneur maximum de 30 % molaire (par rapport à l'ensemble soude + potasse).

3. Procédé selon la revendication 1, dans laquelle la solution caustique est une solution de soude.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le liant zéolitisable appartient à la famille de la kaolinite, de l'halloysite, de la nacrite ou de la dickite.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le liant zéolitisable est le kaolin.
6. Corps agglomérés en zéolite constitués d'au moins 95 % de zéolite X ayant un rapport Si/Al égal à 1 échangée au lithium et éventuellement échangés avec un ou plusieurs ions des Groupes IA, IIA, IIIA, IIIB de la classification périodique, les ions trivalents de la série des lanthanides ou terres-rares, l'ion zinc (II), l'ion cuivrique (II), l'ion chromique (III), l'ion ferrique (III), l'ion ammonium et/ou l'ion hydronium, susceptibles d'être obtenus selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 5.
7. Corps agglomérés en zéolite échangée au lithium selon la revendication 6.
8. Corps agglomérés en zéolite échangée au lithium et au calcium et/ou au strontium et/ou au zinc et/ou avec une ou plusieurs terres-rares selon la revendication 6.
9. Corps agglomérés en zéolite selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, ayant une capacité d'adsorption d'azote sous 1 bar et à 25°C supérieure ou égale à 26 cm³/g
10. Utilisation des corps agglomérés en zéolite tels que définis dans l'une quelconque des revendications 6 à 9 dont le taux d'échange correspondant à la somme des sites cationiques échangés à l'étape a) est supérieur ou égal à l'équivalent de 80 % et de préférence supérieur ou égal à 95 % du total des sites cationiques des zéolites,
le lithium représentant au moins l'équivalent de 50 % du taux d'échange total,
le calcium pouvant représenter au plus l'équivalent de 40 % du taux d'échange total,
le strontium pouvant représenter au plus l'équivalent de 40 % du taux d'échange total,
le zinc pouvant représenter au plus l'équivalent de 40 % du taux d'échange total,
les terres-rares pouvant représenter au plus l'équivalent de 50 % du taux d'échange total,
comme adsorbants dans la séparation non-cryogénique de gaz industriels.
11. Utilisation selon la revendication 10 des corps agglomérés en zéolite pour l'adsorption d'azote dans la séparation des gaz de l'air.
12. Utilisation selon la revendication 10 des corps agglomérés en zéolite pour l'adsorption d'azote et/ou de monoxyde de carbone dans la purification de l'hydrogène.
13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 des corps agglomérés en zéolite dans des procédés de type PSA ou VSA.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 98 40 1819

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D, Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9330 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 93-239799 XP002061107 & JP 05 163015 A (TOSOH CORP) , 29 juin 1993 * abrégé *	1,4-7, 10,11,13	B01J20/18 B01D53/02 C01B3/56 C01B21/04
A	---	2,3	
Y	EP 0 297 542 A (UNION CARBIDE CORP) 4 janvier 1989 * revendications 1-7 * * page 3, ligne 36 - page 4, ligne 3 * * page 4, ligne 44 - ligne 47 *	1,4-7, 10,11,13	
A	---	9	
D	& US 4 859 217 A		
A	US 5 174 979 A (CHAO CHIEN C ET AL) 29 décembre 1992 * revendications 1-22 * * colonne 1, ligne 7 - ligne 10 * * colonne 4, ligne 17 - ligne 36 * * colonne 7, ligne 48 - colonne 8, ligne 42 * * exemples 3,4 *	1,6-11, 13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) B01J C01B
P, A	EP 0 842 697 A (BAYER AG) 20 mai 1998 * le document en entier *	1,6,10, 11,13	
		-/--	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 octobre 1998	Examineur Rigondaud, B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antérie-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1603 03.82 (P4/C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 1819

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D,A	US 3 119 660 A (HOWELL) 28 janvier 1964 * revendications 12,14,24 * * colonne 3, ligne 51 - colonne 4, ligne 10 * * colonne 5, ligne 7 - ligne 20 * * colonne 7, ligne 24 - colonne 8, ligne 65 * * colonne 12, ligne 50 - colonne 14, ligne 9 * * colonne 19, ligne 13 - ligne 21 * ---	1-5	
A	EP 0 486 384 A (CECA SA) 20 mai 1992 * le document en entier * ---	1,6,9,11	
A	EP 0 589 406 A (AIR PROD & CHEM) 30 mars 1994 * revendications 1-5,7-15 * * page 4, ligne 3 - ligne 42 * ---	1,10,11,13	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9207 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 92-052718 XP002061115 & JP 03 295805 A (TOSOH CORP) , 26 décembre 1991 * abrégé * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9431 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J01, AN 94-252505 XP002061089 & JP 06 183725 A (TOSOH CORP) , 5 juillet 1994 * abrégé * ---	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 octobre 1998	Examineur Rigondaud, B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : artère-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons - : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1500 (03/88) (P0402)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 1819

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CLS)
A	US 3 906 076 A (GOYTISOLO JORGE ALBERTO ET AL) 16 septembre 1975 * le document en entier *	1	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7723 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 77-40881Y XP002080065 & JP 52 053787 A (TORAY IND INC) , 30 avril 1977 * abrégé *	1	
A	EP 0 196 043 A (AIR PROD & CHEM) 1 octobre 1986 * revendications 1-8 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CLS)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 octobre 1998	Examineur Rigondaud, B
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C26)